

# ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ТИОКОЛОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Исследовано влияние начального содержания растворителя на реологические свойства тиоколовой композиции У-30М, а также на физико-механические и антикоррозионные свойства покрытия. Установлено, что для достижения наилучших показателей оптимальная исходная концентрация растворяющего агента составляет 30 об. %.

Ю. В. Семенов, ООО «Константа-2»,  
К. Ю. Зерчиков, М. А. Ваниев, Волгоградский государственный технический университет

В число полимерных материалов, традиционно применяемых в технике антикоррозионной защиты, входят полисульфидные герметики [1]. Однако, по причине высокой вязкости, нанесение их обычными методами лакокрасочных технологий затруднено. Регулирование реологических свойств тиоколовых герметиков может осуществляться с помощью растворителей. Ранее нами было установлено [2], что для композиций на основе полисульфидных олигомеров (ПСО), обладающих наименьшей вязкостью и дающих наилучшие упруго-прочностные свойства получаемых продуктов, необходимо использовать растворяющие агенты, имеющие значение параметра растворимости менее 18 или более 20  $(\text{мДж/м}^3)^{0,5}$ , и высокую температуру кипения (от 110 °С и выше). Данным требованиям удовлетворяет комплексный растворитель Р-4 (ГОСТ 7827-74), что позволяет рекомендовать его как разбавитель для тиоколовых герметиков.

В работе [3] нами были представлены результаты исследования стойкости к агрессивным воздействиям покрытий композициями на основе тиоколовых герметиков У-30М в зависимости от начального содержания растворителя Р-4. Установлено, что при определенном начальном содержании растворяющего агента, получаемые материалы характеризуются наилучшими анти-

диффузионными свойствами. Однако, реологические свойства композиций и физико-механические характеристики, структура и антикоррозионные свойства полученных покрытий для представленных составов изучены не были. В связи с этим, цель данной работы заключается в исследовании влияния степени разбавления тиоколовых герметиков У-30М на свойства растворов, а также на характеристики материалов, получаемых в процессе отверждения.

Были исследованы композиции герметика У-30М с содержанием растворителя Р-4 в количестве 5, 20, 30, 40 и 50 об. %. Динамическую вязкость составов изучали методом ротационной вискозиметрии на вискозиметре «Brookfeild DV-II+ Pro». Условную прочность и относительное удлинение при разрыве измеряли по ГОСТ 21751-76. Степень отверждения исследуемых составов определяли методом измерения твердости по Шору А (ГОСТ 263-75). Число «эффективных» поперечных связей в отверженных продуктах определяли методом равновесного набухания, а содержание гель-фракции – методом экстракции в бензоле. Стойкость полученных пленок к агрессивным воздействиям определяли методом набухания в 5%-х растворах серной кислоты и гидроксида натрия, а также в дистиллированной воде по ГОСТ 9.068-76. Коэффициент диффузии агрессивных сред рассчитывали по ГОСТ 12020-72.

Табл. 1. Остаточное содержание растворителя в композициях с различной степенью разбавления

Начальная концентрация растворителя Р-4, %	5	20	30	40	50
Содержание остаточного растворителя, %	2,7	2,9	4,9	5,4	6,0

Табл. 2. Влияние исходной степени разбавления на свойства покрытия на основе тиоколовых герметиков

№	Исходное содержание растворителя Р-4, об. %	Модуль упругости, $\sigma$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве, $\epsilon$ , %	Содержание гель-фракции, %	$M_c^*$ , г/моль
1	5	2,2	150	90,1	2600
2	20	2,3	175	91,1	2100
3	30	2,7	215	91,5	1900
4	40	2,1	165	89,2	3000
5	50	2,0	140	88,4	3300

\*  $M_c$  – средняя молекулярная масса отрезка полимерной цепи между двумя поперечными связями.

Табл.3. Влияние начального содержания растворителя Р-4 на степень поперечной сшивки покрытия на основе герметика У-30М и коэффициенты диффузии агрессивных сред

№	Содержание растворителя, об. %	M <sub>c</sub> <sup>*</sup> , г/моль	Коэффициент диффузии, см <sup>2</sup> /с		
			5% NaOH	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Дистиллированная вода
1	5	2600	2,3*10 <sup>-7</sup>	5,98*10 <sup>-7</sup>	1,97*10 <sup>-6</sup>
2	20	2100	1,6*10 <sup>-7</sup>	5,78*10 <sup>-7</sup>	1,35*10 <sup>-6</sup>
3	30	1900	1,0*10 <sup>-7</sup>	4,65*10 <sup>-7</sup>	0,85*10 <sup>-6</sup>
4	40	3000	3,4*10 <sup>-7</sup>	6,50*10 <sup>-7</sup>	3,27*10 <sup>-6</sup>
5	50	3300	4,3*10 <sup>-7</sup>	7,80*10 <sup>-7</sup>	3,60*10 <sup>-6</sup>

\*M<sub>c</sub> – средняя молекулярная масса отрезка полимерной цепи между двумя поперечными связями

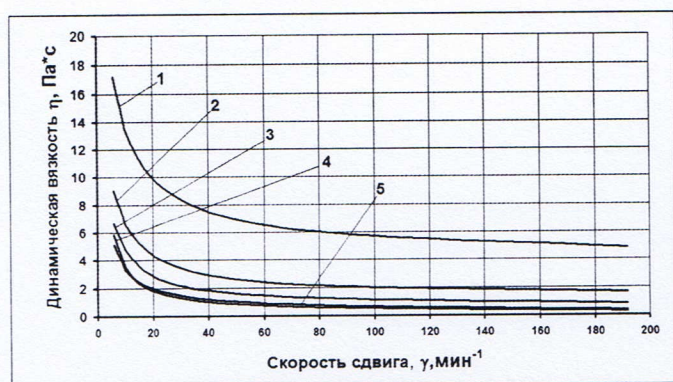


Рис. 1. Кривые течения тикополовых композиций с различной степенью разбавления. Содержание Р-4: 5 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5) об. %

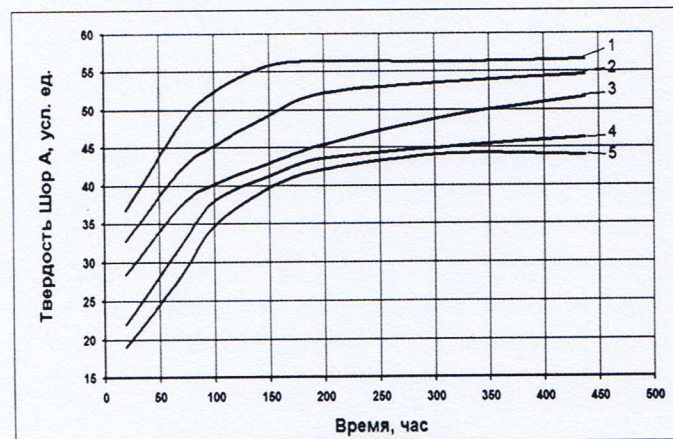


Рис. 2. Влияние исходной концентрации растворителя на изменение твердости в процессе отверждения. Начальная концентрация растворителя 5(1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 50 (5) об. %

Реологические исследования изучаемых составов показали, что характер псевдопластичного течения растворов не зависит от степени разбавления. С увеличением содержания растворителя наблюдается снижение динамической вязкости композиции. При концентрациях олиготиола 40 об. % и ниже вязкость растворов меняется незначительно (рис. 1).

Измерение твердости образцов в процессе формирования покрытий показало, что составы набирают максимальную твердость в промежутке времени 130-200 часов, независимо от степени разбавления (рис. 2). Однако конечная твердость образцов определяется начальным содержанием растворяющего агента. Так, например, при

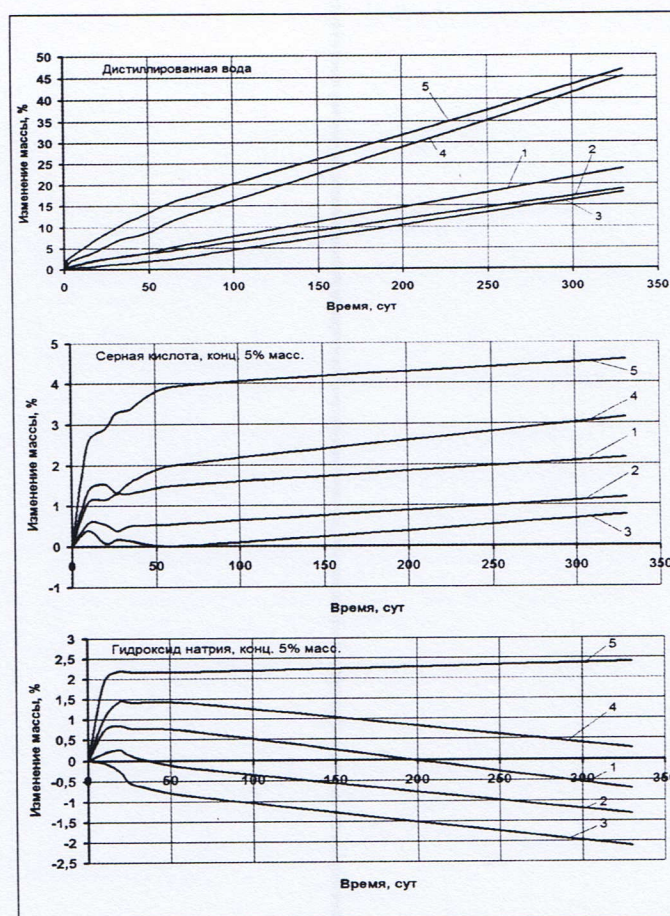


Рис. 3. Изменение массы образцов исследуемых материалов во времени в коррозионно-активных средах. Начальное содержание растворителя Р-4: 5 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5) об. %

минимальной доле Р-4 максимальные показатели твердости покрытия соответствуют величинам 55–57 усл. ед. Шор А, а введение в композиции 50 об. % растворителя приводит к снижению твердости до 40–42 усл. ед. Это может быть связано, во-первых, с различной степенью межмолекулярной сшивки отвержденных продуктов, а во-вторых, на показатели твердости покрытия может влиять содержание остаточного растворителя в материале. Расчет параметров пространственной сетки показал, что молекулярная масса отрезков цепи между двумя узлами поперечных связей нелинейно зависит от степени разбавления композиции, при этом минимальные значения молекулярной массы наблюдаются для образцов с на-

чальным содержанием Р-4, равным 30 % об. (табл. 2). Следовательно, снижение твердости образцов связано с ростом количества остаточного растворителя. Действительно, как показал гравиметрический анализ, содержание не испарившегося растворяющего агента прямо пропорционально его начальной концентрации (табл. 1).

Зависимость упруго-прочностных характеристик покрытия от степени разбавления композиции имеет экстремальный характер. Наилучшими показателями характеризуются образцы, полученные из растворов с содержанием Р-4 30 об.%. Густота межмолекулярной сшивки материалов такого состава максимальна (табл. 2).

Экстремальная зависимость свойств исследуемых покрытий от начального содержания растворителя наблюдается и при исследовании стойкости материала к действию агрессивных сред. Наименьшим значением изменения массы при воздействии коррозионно-активных сред кислотно-щелочного характера характеризуются покрытия, полученные из составов с содержанием растворителя 30 об.%. (рис. 3).

Исследование особенностей диффузионных процессов используемых коррозионно-активных сред в материалы покрытий показало, что существует прямая зависимость коэффициентов диффузии от величины средней молекулярной массы отрезка полимерной цепи между двумя поперечными связями ( $M_c$ ) (табл. 3.). С увеличением степени поперечной сшивки в отвержденных продуктах стойкость к действию дистиллированной воды и

водных растворов кислоты и щелочи растет, а максимальное значение достигается при исходном содержании Р-4 около 30 об.%.  
 Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при разбавлении тиоколового герметика растворителем Р-4 концентрацией 30 об.% создаются наиболее благоприятные условия для более полного протекания процесса отверждения с образованием пространственной сетки с максимальным числом поперечных связей. Полученные в таких условиях материалы покрытий характеризуются большими значениями упруго-прочностных свойств и лучшими антидиффузионными свойствами. Следует предположить, что данное явление обусловлено оптимальным соотношением кинетических параметров процессов формирования покрытия на основе полисульфидного герметика У-30М

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. **Лабутин А. Л.** Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе СК. – Л.: Химия, 1982.
2. **Семенов Ю. В., Зерщиков К. Ю., Ваниев М. А.** // Реологические свойства растворов полисульфидных олигомеров. Лакокрасочные материалы и их применение. 2009. (в печати).
3. **Новаков И. А., Нистратов А. В., Семенов Ю. В., Ваниев М. А., Зерщиков К. Ю., Лукьяничев В. В., Волобуев С. А.** // Антикоррозионные покрытия на основе тиоколового герметика. Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 8. С. 17-20.

**XXX FATIPEC**  
 MEET YOU  
 IN GENOA  
 eurocoat 2010

**XXX КОНГРЕСС FATIPEC**  
 9 – 11 ноября, 2010 года  
 Генуя, Италия

FATIPEC – престижная Европейская Федерация ученых и специалистов лакокрасочной промышленности. Каждые 2 года FATIPEC организует Конгресс, который является главным событием для профессионалов, работающих в этой отрасли. Организатором XXX Конгресса FATIPEC станет AITIVA, Итальянская Ассоциация специалистов лакокрасочной промышленности.

**«ПОКРЫТИЯ В ТРЕТЬЕМ ТЫСЯЧЕЛЕТИИ: ЭВОЛЮЦИЯ, НОВАТОРСТВО ИЛИ РЕВОЛЮЦИЯ»**

**Темы:**  
 - Сырье  
 - Производство  
 - Инновационные материалы  
 - Инновационные технологии  
 - Законодательство  
 - Энергосбережение

Условия участия в Конгрессе: <http://www.rcsa.ru/news/xxx.php>  
 Одновременно с Конгрессом вам предоставляется возможность посетить крупнейшую лакокрасочную выставку в Южной Европе **EUROCOAT EXHIBITION**